

**Reactive polymer used in material for separation and absorption of various organic substances comprising acid chloride, chloroformate or anhydride functions**

No. Publication (Sec.) : FR2781232  
Date de publication : 2000-01-21  
Inventeur : SEBILLE BERNARD; THUAUD NICOLE  
Déposant : CENTRE NAT RECH SCIENT (FR)  
Numéro original : ☐ FR2781232  
No. d'enregistrement : FR19980009035 19980715  
No. de priorité : FR19980009035 19980715  
Classification IPC : C08F120/06; B01J20/26; B01D15/08; C07B57/00  
Classification EC :  
Brevets correspondants :

---

**Abrégé**

---

Reactive polymer used in material for separation and absorption of various organic substances comprises acid chloride, chloroformate or anhydride functions. Reactive polymer used in material for separation and absorption of various organic substances comprising acid chloride, chloroformate or anhydride functions comprises group represented by formulae (I) or (II): Where R = H or 1-4C alky; and m,n = 0 or 1. Independent claims are also included for material containing said polymer; and method for preparing said material.

---

Données fournies par la base d'esp@cenet - I2

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15.07.98.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 21.01.00 Bulletin 00/03.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS Etablissement public à caractère scientifique et technologique — FR.

⑦2 Inventeur(s) : SEBILLE BERNARD et THUAUD NICOLE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET SUEUR ET L'HEL-GOUALCH.

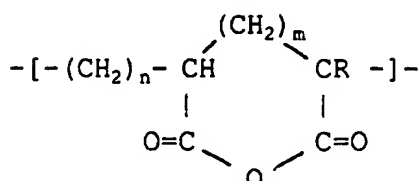
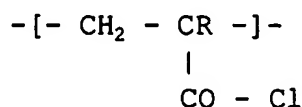
⑤4 POLYMERE REACTIF UTILISABLE POUR LA SEPARATION ET L'ADSORPTION DE SUBSTANCES ORGANIQUES, ET MATERIAU LE CONTENANT.

⑤7 L'invention concerne un nouveau polymère utilisable pour la séparation et l'adsorption de substances organiques. Le polymère réactif comprend des fonctions chlorure d'acide, chloroformiate ou anhydride et comporte le motif représenté par l'une ou l'autre des formules (I) et (II) suivantes:

où R est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone, et m et n, identiques ou différents, sont égaux à 0 ou 1.

Le matériau comprend le polymère lié par liaison covalente à un support minéral et à un ligand.

Application à la séparation et l'adsorption de substances organiques.



La présente invention concerne de nouveaux matériaux comprenant un polymère lié par liaison covalente à un support minéral et à un ligand, un procédé pour leur préparation à partir de polymères réactifs, et leur utilisation pour la  
5 séparation et l'adsorption de diverses substances organiques.

On connaît divers matériaux à base de cyclodextrine immobilisée sur des supports poreux, tels que des silices, utilisables pour la séparation chromatographique de diverses substances. D'une manière générale, les matériaux sont  
10 préparés en faisant réagir, dans une première étape, les groupes  $\text{SiOH}$  de la silice avec des silanes réactifs de formule  $\text{A} - \text{R}' - \text{Si} - (\text{OR})_3$ , où  $\text{R}$  est un groupe alkyle,  $\text{R}'$  est un groupe de liaison, par exemple une chaîne hydrocarbonée, et  $\text{A}$  est un groupe réactif permettant la fixation de la  
15 cyclodextrine dans une deuxième étape. On peut ainsi préparer des matériaux adsorbants ou des supports chromatographiques capables de fixer diverses molécules.

Ainsi, le brevet US-A-4.539.399 décrit un matériau obtenu en faisant réagir un gel de silice avec un silane comportant  
20 un groupe terminal réactif tel qu'un groupe époxy, puis avec une cyclodextrine. Un tel matériau peut être utilisé en chromatographie pour la séparation de certains isomères.

Le brevet EP-A-445.604 décrit un matériau utilisable en chromatographie, constitué par un support à base de silice  
25 comportant des groupes amino libres servant à la fixation de cyclodextrine par liaison covalente du type acide carbamique.

Ces divers matériaux sont obtenus par des procédés impliquant des conditions de greffage de la silice très contraignantes, notamment des réactifs purifiés, une déshydratation très poussée de la silice, une température de  
30 greffage élevée pendant une période de temps relativement

longue ; la reproductibilité des procédés est difficile à contrôler en raison de la formation de silanes polymérisés. De plus, la stabilité du greffage est très variable en fonction de la nature du groupement réactif utilisé. D'autre part, les  
5 silanes utilisés sont des composés de prix élevé, dont la purification et la conservation sont difficiles.

Des polymères à base de cyclodextrine et d'épichlorhydrine, obtenus par addition d'un sel d'époxy-ammonium à un polycondensat cyclodextrine - épichlorhydrine, sont décrits  
10 dans le brevet FR-A-2.671.087. Ces polymères sont immobilisés sur un support de silice par adsorption résultant de liaisons non covalentes, et sont utilisables en chromatographie, pour la séparation d'isomères. Cette technique évite les inconvénients décrits ci-dessus, mais le contrôle de la  
15 réaction doit être très rigoureux en raison du risque de formation de gels insolubles, et, de plus, il est généralement nécessaire de prévoir une étape supplémentaire de réticulation du polymère pour améliorer la stabilité.

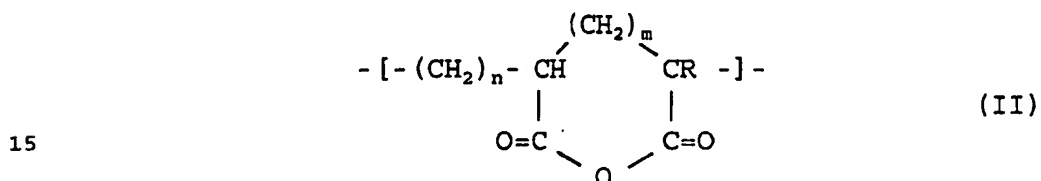
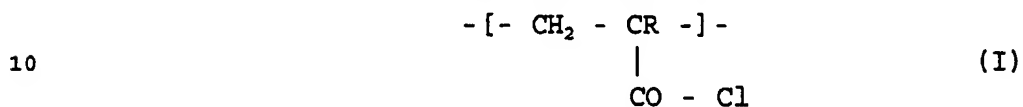
Il est donc souhaitable de pouvoir disposer d'un polymère  
20 susceptible d'être préparé simplement dans des conditions facilement reproductibles, n'impliquant pas de réaction à température élevée et utilisant des produits disponibles dans le commerce à faible coût.

En conséquence, la présente invention a pour objet un  
25 nouveau polymère, ou copolymère, réactif capable de se lier par liaison covalente, à la fois à un support minéral et à un ligand, ainsi que son application à la préparation de matériaux destinés à la séparation et l'adsorption de diverses substances organiques.

30 Le polymère réactif utilisé dans la présente invention est un polymère, ou un copolymère, capable de se lier par

liaison covalente de type ester, à la fois à un support minéral et à un ligand jouant le rôle d'un sélecteur chiral, tel qu'une cyclodextrine.

Plus particulièrement, le polymère réactif utilisé dans l'invention, utilisable pour la séparation et l'adsorption de substances organiques, possède des fonctions chlorure d'acide, chloroformiate ou anhydride, et comporte le motif représenté par l'une ou l'autre des formules (I) et (II) suivantes :



où R est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone, et de préférence un groupe méthyle, et m et n, identiques ou différents, sont égaux à 0 ou 1.

Le polymère réactif de formule générale (I) ou (II) ci-dessus est de préférence un polychlorure d'acryle, un polychlorure de méthacryle, un polychloroformiate ou un polyanhydride d'acryle.

Le support minéral peut être un oxyde de métal présentant une porosité et une granulométrie appropriées, et possédant à sa surface des groupes -MOH, où M est un atome de métal, tel que l'aluminium, le silicium, le titane ou le zirconium, qui confèrent au matériau une polarité élevée.

On peut utiliser en particulier une silice, un oxyde de titane, une zircone ou une alumine d'un type disponible dans le commerce, par exemple un gel de silice Lichrospher®, ou

Spherisorb® dont la granulométrie peut être choisie en fonction de l'application envisagée, et peut être comprise par exemple entre 5 et 100  $\mu\text{m}$ , ces valeurs n'étant pas limitatives.

5        Suivant la présente invention, le polymère réactif est fixé sur le support minéral par liaison covalente, par formation d'une liaison ester  $-\text{M}-\text{O}-\text{CO}-$ , où M est un atome de métal tel que l'aluminium, le silicium, le titane ou le zirconium, puis dans une deuxième étape on fait réagir le  
10 polymère ainsi fixé sur support, avec un ligand jouant le rôle de sélecteur chiral, le cas échéant en présence d'un catalyseur et dans un solvant approprié.

      Suivant le procédé de l'invention, la première étape, consistant dans la fixation du polymère sur le support, peut  
15 être effectuée simplement, en mettant en suspension le support dans une solution du polymère dans le dichloroéthane.

      La réaction du polymère avec le ligand, dans la deuxième étape, peut être effectuée dans un solvant en présence d'un catalyseur, ou, suivant une variante, dans une solution du  
20 ligand déprotonée par action d'un hydrure de métal alcalin.

      Le ligand est de préférence une cyclodextrine. Lorsque le ligand choisi est une cyclodextrine, on peut en choisir une parmi celles bien connues dans la technique pour leur capacité à former des complexes d'inclusion. On peut utiliser par  
25 exemple une  $\alpha$ -, une  $\beta$ - ou une  $\gamma$ -cyclodextrine qui sont des oligosaccharides cycliques comprenant 6, 7 ou 8 unités glucopyrannose, respectivement, ou encore des dérivés de cyclodextrines tels que des dérivés aminés, sulfatés ou hydroxypropylés. Suivant la présente invention, on utilise de  
30 préférence une  $\beta$ -cyclodextrine, ou une  $\beta$ -cyclodextrine hydroxypropylée.

Les études par spectroscopie infrarouge (réflexion diffuse) ont montré que la fixation du polymère réactif sur le support minéral tel que la silice se faisait par liaison covalente à la surface du support, mise en évidence par la présence d'une bande d'absorption caractéristique à  $1725\text{ cm}^{-1}$ , tout en laissant disponibles des fonctions réactives en quantités suffisantes pour permettre la réaction avec la cyclodextrine. Cette réaction peut être réalisée à partir d'une solution de cyclodextrine native dans un solvant tel que la pyridine ou le diméthylformamide, en présence d'un catalyseur, par exemple la 4-diméthylaminopyridine, ou encore à partir d'une solution de cyclodextrine déprotonée par action d'un hydruure de métal alcalin dans un solvant tel que la pyridine ou le diméthylformamide.

Le polymère réactif, tel que le polychloruré d'acryle (PCLA) ou de méthacryle, peut être obtenu par polymérisation radicalaire du chlorure d'acryle ou de méthacryle dans le dioxanne, suivant la méthode de Schulz [R.C. Schulz, P. Elzer et W. Kern, "Polyacrylic acid chloride and its reactions with amines" *Chimia* (1959) vol. 13 p.235-237]. Suivant une variante, le chlorure d'acryle peut être polymérisé dans un autre solvant tel que le dichloroéthane, selon un mode opératoire similaire.

Ainsi, suivant un procédé, du chlorure d'acryle fraîchement distillé peut être polymérisé dans du dichloroéthane anhydre, en présence de 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN), en chauffant à une température de l'ordre de  $50^{\circ}\text{C}$  pendant environ 48 h sous atmosphère d'azote. L'estérification du polymère en polyacrylate de méthyle peut se faire par réaction avec du méthanol en présence de triéthylamine, permettant de déterminer sa masse moléculaire par chromato-

graphie d'exclusion stérique dans le tétrahydrofurane sur colonne PL-gel® de porosités appropriées variant de 10 à 100 nm. On peut ainsi obtenir des masses moléculaires moyennes en poids  $M_w = 31.000$  et en nombre  $M_n = 20.000$ , mesurées par  
5 comparaison avec des échantillons de polystyrène.

Il est préférable d'effectuer la polymérisation du chlorure d'acryle ou de méthacryle dans le dichloroéthane afin d'obtenir une solution de polymère directement utilisable dans l'étape d'adsorption sur le support minéral, par exemple des  
10 billes de silice poreuses.

La fixation du polychlorure sur le support minéral peut s'effectuer, par exemple dans le cas de la silice, en mettant en suspension la silice (par exemple Lichrospher Si-100 - Merck) préalablement déshydratée, dans une solution de  
15 polychlorure d'acryle dans le dichloroéthane, obtenue comme indiqué ci-dessus. La suspension est dégazée et maintenue sous agitation, puis la silice est récupérée par filtration sous azote, par exemple sur une membrane de cellulose régénérée.

L'étude du support ainsi obtenu par spectroscopie  
20 infrarouge montre deux bandes intenses ( $1805$  et  $1762\text{ cm}^{-1}$ ) caractéristiques des fonctions anhydride formées par réaction du polymère avec l'eau résiduelle adsorbée sur la silice. Les groupements carbonyle des fonctions chlorure d'acide restées intactes, fixées par liaison hydrogène sur les groupes silanol  
25 de la silice, sont également mises en évidence ( $1762\text{ cm}^{-1}$ ). On observe une autre bande ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ) caractéristique des fonctions ester  $-\text{Si}-\text{O}-\text{CO}-$  résultant du greffage covalent du polymère par réaction avec la silice.

La quantité de polymère immobilisé sur le support peut  
30 être aisément ajustée en faisant varier les quantités initiales.



Les polymères préparés conformément à la présente invention peuvent être utilisés pour fixer des ligands (par exemple une cyclodextrine) à fonction alcool ou amine, et les matériaux ainsi obtenus peuvent servir de supports chromatographiques pour la séparation de diverses substances, par exemple pour la séparation d'énantiomères ou pour des séparations chirales analytiques, ou comme matériaux adsorbants pour retenir des produits polluants présents en faible concentration dans des eaux résiduaires.

10

### Exemple 1

#### a) Polymérisation du chlorure d'acryle

30 cm<sup>3</sup> de chlorure d'acryle fraîchement distillé sont polymérisés dans 30 cm<sup>3</sup> de dichloroéthane anhydre, en présence de 600 mg de 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN), en chauffant à une température de 50°C pendant environ 48 h sous atmosphère d'azote. Le polymère obtenu est caractérisé par spectroscopie infrarouge à partir d'un échantillon précipité dans l'éther et séché sous vide (bande intense à 1788 cm<sup>-1</sup> correspondant au groupement carbonyle des fonctions chlorure d'acide).

On effectue ensuite une estérification du polymère PCLA en polyacrylate de méthyle par réaction avec du méthanol en présence de triéthylamine, permettant de déterminer sa masse moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique dans le tétrahydrofurane sur colonnes PL-gel® de porosités appropriées variant de 10 à 100 nm. On obtient ainsi des masses moléculaires moyennes en poids  $M_w = 31.000$  et en nombre  $M_n = 20.000$ , mesurées par comparaison avec des échantillons de polystyrène.

**b) Fixation du polychlorure sur le support**

La fixation du polychlorure d'acryle (PCLA) sur le support minéral s'effectue en mettant en suspension 5 g de silice (Lichrospher Si-100<sup>o</sup> - Merck) préalablement déshydratée, dans une solution de polychlorure d'acryle (PCLA) dans 20 cm<sup>3</sup> de dichloroéthane, obtenue comme indiqué ci-dessus. La suspension est dégazée aux ultrasons et maintenue sous agitation pendant 24 h, puis la silice est récupérée par filtration sous azote sur une membrane de cellulose régénérée, puis lavée trois fois avec une solution de 100 cm<sup>3</sup> de dichloroéthane, et séchée sous vide.

Le support obtenu est caractérisé par spectroscopie infrarouge, comme indiqué précédemment (bandes intenses caractéristiques à 1805 cm<sup>-1</sup> et 1762 cm<sup>-1</sup>).

L'analyse élémentaire du matériau obtenu donne C = 14% et Cl = 2%, correspondant à environ 300 mg de polymère par gramme de support.

**Exemple 2****Immobilisation de la cyclodextrine (1)**

6 g de  $\beta$ -cyclodextrine ( $\beta$ -CD) (5,25 mmoles), préalablement déshydratés à 110°C sous vide, sont ajoutés à une suspension d'hydruure de sodium (72,5 mmoles) dans 30 ml de DMF anhydre. Le mélange est agité à température ambiante, pendant 1 à 2 h, temps au bout duquel un gel apparaît. L'excès d'hydruure resté en suspension est séparé rapidement par filtration sous azote sur membrane de téflon. On ajoute alors au filtrat 2,5 g du support réactif à base de silice obtenu comme indiqué dans l'Exemple 1 (silice + PCLA). Cette suspension, après dégazage aux ultrasons, est agitée, sous atmosphère d'azote, à température ambiante, pendant 10 h. La

silice, récupérée par filtration, est lavée trois fois avec 50 cm<sup>3</sup> de DMF, puis du dichloroéthane et séchée sous vide. Elle est ensuite caractérisée par spectroscopie IR qui met en évidence une disparition presque totale des fonctions réactives (anhydride et chlorure d'acide), au profit de fonctions ester, R-CO-O- $\beta$ -CD, apparaissant vers 1728 cm<sup>-1</sup>. Une augmentation du pourcentage de carbone est également observée, passant de 14% à 17%, résultant du greffage de  $\beta$ -cyclodextrine.

10

### Exemple 3

#### Immobilisation de la cyclodextrine (2)

Suivant une variante, à une solution saturée de 6 g de  $\beta$ -CD dans 170 ml de pyridine, on ajoute 300 mg de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) et 2,5 g du support réactif (silice + PCLA) obtenu comme indiqué dans l'Exemple 1. La suspension est ensuite agitée, après dégazage aux ultrasons, sous atmosphère d'azote, à température ambiante pendant 48 heures. La silice, récupérée par filtration, est lavée plusieurs fois avec de la pyridine puis de l'alcool et séchée sous vide. On observe une disparition presque totale des fonctions réactives du support initial au profit de l'apparition de la bande ester O = C-O- $\beta$ -CD à 1725 cm<sup>-1</sup>. Une augmentation du pourcentage de carbone a été trouvée, analogue à celle observée dans le cas de l'exemple 1.

25

Des expériences similaires ont été effectuées en faisant varier la quantité de cyclodextrine, et en utilisant un dérivé hydroxypropylé de cyclodextrine. Elles ont donné lieu aux Exemples 4 à 7 suivants.

**Exemple 4**

A une solution saturée de 4 g de  $\beta$ -CD dans 113 cm<sup>3</sup> de pyridine, on ajoute 300 mg de DMAP et 2,5 g du support réactif (silice + PCLA). La suspension obtenue est traitée comme indiquée dans l'exemple 3.

**Exemple 5**

A une solution saturée de 2 g de  $\beta$ -CD dans 56 cm<sup>3</sup> de pyridine, on ajoute 300 mg de DMAP et 2,5 g du support réactif (silice + PCLA). La suspension est traitée comme indiqué dans l'exemple 3.

**Exemple 6**

6 g de  $\beta$ -CD hydroxypropylée (D.S = 0,8, Aldrich), déshydratés à 80°C, sont ajoutés à une suspension d'hydru de sodium dans 30 ml de DMF anhydre dans le dioxanne. Le mélange est agité à température ambiante, pendant 1 à 2 h, temps au bout duquel un gel apparaît. L'excès d'hydru resté en suspension est séparé rapidement par filtration sous azote sur membrane de téflon.

On ajoute alors au filtrat 2,5 g du support réactif à base de silice obtenu précédemment (silice + PCLA), et la suspension est traitée comme dans l'Exemple 2. Par spectroscopie infrarouge, on constate la disparition totale des fonctions réactives (anhydride et chlorure d'acide) du support initial au profit de la bande caractéristique des fonctions ester.

**Exemple 7**

6 g de  $\beta$ -CD hydroxypropylée (D.S = 0,8, Aldrich), déshydratés à 80°C, sont dissous dans 60 ml de pyridine, et on

ajoute 300 mg de DMAP et 2,5 g du support réactif. La suspension est traitée comme dans l'exemple 3.

On observe par spectroscopie IR une disparition totale des fonctions réactives du support initial (silice + PCLA), au profit de la bande caractéristique des fonctions ester.

### Exemple 8

#### Préparation d'une colonne chromatographique

Des colonnes HPLC (15cm x 4,6mm) ont été préparées en utilisant les matériaux obtenus dans les exemples décrits ci-dessus. Elles se sont révélées capables de séparer de nombreuses substances organiques, notamment des énantiomères.

Quelques résultats de séparations chirales obtenus sur le matériau de l'exemple 3 sont présentés dans le tableau I.

Tableau I

#### Séparation d'énantiomères sur une colonne HPLC

La séparation est effectuée sur une colonne HPLC (15 cm x 4,6 mm) obtenue à partir du matériau de l'exemple 2.

	k'	$\alpha$	R <sub>s</sub>	éluant (v/v) MeOH/tampon
Aminogluthetimide	6,16	1,26	1,33	50/50
Lorazepam	3,79	1,24	1,21	30/70
Secobarbital	5,53	1,18	1,05	30/70
Pentobarbital	4,74	1,18	1,03	30/70
Thiamyal	5,79	1,19	1,13	30/70
Thiopental	4,80	1,19	1,08	30/70
Chlorthalidone	5,0	1,24	1,37	10/90
Oxazepam	3,79	2,04	4,11	30/70
Hexobarbital	4,74	1,22	1,19	30/70
Méphénytoïne	5,3	1,79	2,80	30/70

MTH-tyrosine	6,70	1,64	2,60	30/70
MTH-leucine	2,0	1,23	0,9	30/70
MTH-phénylalanine	10,3	1,43	1,95	30/70
PTH-leucine	5,63	1,09	0,4	10/90
PTH-phénylalanine	5,74	1,22	1,23	10/90
5-MPPH	8,05	1,24	1,20	30/70

Dans le tableau ci-dessus,  $k'$  est la rétention,  $\alpha$  est le facteur de séparation et  $R_s$  la résolution.

L'éluant est un mélange de méthanol et de solution aqueuse de phosphate de sodium 0,15 M à pH 4.

D'autre part, les propriétés des supports chromatographiques obtenus dans les exemples 3, 4 et 5 ont été comparées. Ainsi, le tableau II ci-après rassemble les résultats obtenus pour la séparation des énantiomères du dérivé méthylthiohydantoïne de la tyrosine. On peut observer que les résultats les meilleurs sont obtenus en utilisant 6 g de  $\beta$ -CD pour 2,5 g de support réactif (silice + PCLA).

Tableau II

Séparation des énantiomères du dérivé  
méthylthiohydantoïne de la tyrosine.

La séparation est effectuée sur des colonnes HPLC (15 cm x 4,6 mm) obtenues à partir des matériaux des Exemples 3, 4, 5 ci-dessus.

Quantité de $\beta$ -CD (g)	Exemple	$k'$	$\alpha$	$R_s$
6	Ex. 3	6,7	1,64	2,60
4	Ex. 4	6,5	1,52	1,80
2	Ex. 5	5,4	1,32	1,43

Les conditions expérimentales sont décrites au Tableau I.

Tableau III

Des énantiomères sont séparés sur une colonne HPLC (15 cm  
5 x 4,6 mm) obtenue à partir du matériau de l'Exemple 7). Les  
résultats sont indiqués ci-après.

	k'	$\alpha$	R <sub>s</sub>	éluant (v/v) MeOH/tampon
Aminogluthetimide	3,43	1,15	0,5	50/50
Lorazepam	5,0	1,16	0,9	30/70
Témazepam	4,0	1,10	0,6	30/70
Chlorthalidone	3,0	1,30	1,4	0/100
Oxazepam	4,2	1,76	3,0	30/70
Hexobarbital	5,43	1,08	0,40	30/70
Méphénytoïne	4,86	1,50	1,94	30/70
MTH-tyrosine	4,25	1,46	1,60	30/70
MTH-leucine	2,25	1,22	1,10	30/70
MTH-phénylalanine	7,4	1,30	1,50	30/70
5-MPPH	8,32	1,0	-	30/70

L'éluant utilisé est identique à celui de l'exemple  
10 précédent.

#### Exemple 9

##### Extraction de la vanilline

Les matériaux décrits ci-dessus peuvent être utilisés  
pour extraire tout composé capable de donner une association  
15 avec la  $\beta$ -CD à partir d'une solution aqueuse de ce composé.

A titre d'exemple, il a été possible d'extraire la vanil-  
line à partir de solutions aqueuses en utilisant des billes de

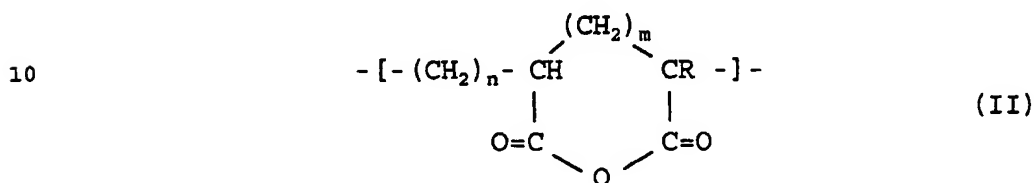
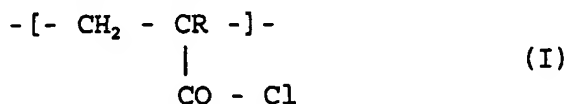
silice poreuse de granulométrie élevée (Lichrospher Si-100, de granulométrie 200 microns).

La quantité fixée sur le matériau, après un équilibre réalisé par contact de celui-ci avec des solutions de  
5 vanilline de différentes concentrations, a été mesurée. Cette mesure a été effectuée, après filtration du matériau, par dosage HPLC de la vanilline contenue dans le surnageant. On observe que l'isotherme est pratiquement linéaire et qu'il n'est pas possible d'obtenir la saturation du matériau en  
10 raison de la solubilité limite de la vanilline dans l'eau. Dans les conditions de saturation de l'eau par la vanilline, la capacité de fixation du matériau est de 60 mg/g.



## REVENDICATIONS

1. Polymère réactif du type comprenant des fonctions chlorure d'acide, chloroformiate ou anhydride utilisable pour la séparation et l'adsorption de substances organiques, caractérisé en ce qu'il comporte le motif représenté par l'une  
 5 ou l'autre des formules (I) et (II) suivantes :



15 où R est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone, et m et n, identiques ou différents, sont égaux à 0 ou 1.

2. Polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

20 3. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi un polychlorure d'acryle, un polychlorure de méthacryle, un polychloroformiate ou un polyanhydride d'acryle.

4. Matériau pour la séparation et l'adsorption de  
 25 substances organiques, caractérisé en ce qu'il comprend un polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, lié par liaison covalente à un support minéral et à un ligand.

5. Matériau selon la revendication 4, caractérisé en ce  
 30 que le support minéral est un oxyde de métal possédant à sa

surface des groupes -MOH, où M est un atome de métal, tel que l'aluminium, le silicium, le titane ou le zirconium.

6. Matériau selon la revendication 5, caractérisé en ce que le support minéral est une silice, un oxyde de titane, une zirconne ou une alumine de granulométrie comprise entre 5 et 100  $\mu\text{m}$ .

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le ligand est une  $\alpha$ -, une  $\beta$ - ou une  $\gamma$ -cyclodextrine, ou une cyclodextrine hydroxypropylée.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que la liaison entre le support minéral et le polymère est assurée par des liaisons ester -M-O-CO- où M est un atome de métal tel que l'aluminium, le silicium, le titane ou le zirconium.

9. Procédé de préparation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que, dans une première étape, on fixe le polymère réactif sur le support minéral par formation de liaisons ester -M-O-CO- où M est un atome de métal tel que l'aluminium, le silicium, le titane ou le zirconium, puis dans une deuxième étape on fait réagir le polymère fixé sur le support, avec le ligand.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la fixation du polymère sur le support est effectuée en mettant en suspension le support dans une solution du polymère dans le dichloroéthane.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la réaction du polymère avec le ligand est effectuée dans un solvant en présence d'un catalyseur.

12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la réaction est effectuée dans une solution du ligand déprotonée par action d'un hydruure de métal alcalin.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi la pyridine et le diméthylformamide.

14. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce  
5 que le catalyseur est la 4-diméthylaminopyridine.

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

## RAPPORT DE RECHERCHE

## PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement  
nationalFA 560749  
FR 9809035

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 572 115 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 1 décembre 1993 * page 2, ligne 42 - page 3, ligne 5 * * page 5, ligne 4 - ligne 44 * * page 5, ligne 49 - page 6, ligne 1 *	1-4
Y	WO 93 05084 A (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 18 mars 1993 * page 7, ligne 22 - page 12, ligne 31; revendications 1-26 *	1-14
Y	DE 195 20 989 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 12 décembre 1996 * page 6, ligne 24 - page 7, ligne 34; revendications 1,2 *	1-14
D,Y	US 4 539 399 A (D. W. ARMSTRONG) 3 septembre 1985 * colonne 1, ligne 19 - colonne 2, ligne 48; revendications 1-14 *	1-14
Y	US 3 491 075 A (H. G. G. DEKKING) 20 janvier 1970 * colonne 2, ligne 47 - colonne 3, ligne 63; revendications 1-7 *	1-14
A	EP 0 233 067 A (SEKISUI KASEIHIN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 19 août 1987 * page 11, ligne 7 - page 13, ligne 16; revendications 1-12 *	1
A	BE 559 881 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) * page 7 - page 9; revendications 1-22 *	1
-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
3 mars 1999		Permentier, W
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

**INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

# RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

**N° d'enregistrement  
national**

FA 560749  
FR 9809035

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

[illegible]